

= US 4,567,263

④

①9



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

①1 Veröffentlichungsnummer:

**0 071 792**  
**A2**

①2

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②1 Anmeldenummer: 82106335.1

②2 Anmeldetag: 15.07.82

⑤1 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 D 487/04, A 01 N 43/90**

//

(C07D487/04, 239/00, 231/00),  
(C07D487/04, 249/00,  
239/00)

③0 Priorität: 01.08.81 DE 3130633

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.02.83  
Patentblatt 83/7

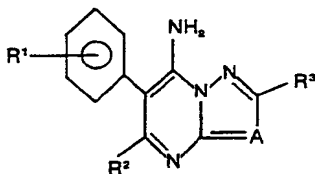
⑧4 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU  
NL SE

⑦1 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**  
**Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

⑦2 Erfinder: **Eicken, Karl, Dr., Waldstrasse 63,**  
**D-6706 Wachenheim (DE)**  
Erfinder: **Schelb, Klaus, Dr., Duerkheimer Strasse 7,**  
**D-6701 Schauernheim (DE)**  
Erfinder: **Theobald, Hans, Dr., Parkstrasse 2,**  
**D-6703 Limburgerhof (DE)**  
Erfinder: **Pommer, Ernst-Heinrich, Dr., Berliner Platz 7,**  
**D-6703 Limburgerhof (DE)**  
Erfinder: **Ammermann, Eberhard, Dr., Sachsenstrasse 3,**  
**D-6700 Ludwigshafen (DE)**

⑤4 7-Amino-azolo(1,5-a)pyrimidine und diese enthaltende Fungizide.

⑤7 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel



worin

R<sup>1</sup> gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, Alko-  
oxyl, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl,  
Arylalkyloxi, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes  
Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebe-  
nenfalls substituiert sind,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,  
n 1 oder 2,

A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet,  
wobei

R<sup>4</sup> die Bedeutung von R<sup>2</sup> hat und zusätzlich Halogen,  
Cyano oder Alkoxycarbonyl und zusammen mit R<sup>3</sup> eine Al-  
kylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen  
bedeutet und diese enthaltende Fungizide.

EP 0 071 792 A2

ACTORUM AG

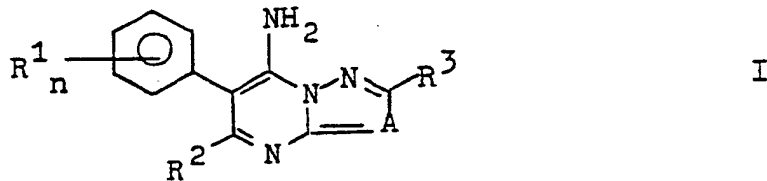
7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine und diese enthaltende  
Fungizide

---

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 7-Amino-azolo-  
[1,5-a]pyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese  
enthaltende Fungizide.

Es ist bekannt, daß 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine z.B.  
das 7-Amino-2-methyl-5-phenyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin  
pharmakologische Eigenschaften besitzen (FR-PS 2 448 542;  
DD-PS 99 794; DD-PS 55 956; J. pharm. Soc. Japan 84  
(1964), S. 1113-1118). Es ist ferner bekannt, N-Trichlor-  
methylthio-phthalimid als Fungizid zu verwenden (Chemical  
Week 1972, June 21, Seite 63).

Es wurde nun gefunden, daß neue 7-Amino-azolo[1,5-a]pyri-  
midine der Formel



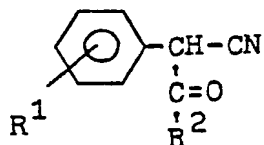
worin  
R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxi substitu-  
iertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl,  
Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi,  
Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol,  
Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls  
im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxi, Halogen  
oder Cyano substituiert sind,

n 1 oder 2,  
R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

35 Sws/P

- A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeuten, wobei  
R<sup>4</sup> die Bedeutung von R<sup>2</sup> hat und zusätzlich Halogen, Cyano, oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit R<sup>3</sup> eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu zwei Doppelbindungen bedeutet,  
eine gute fungizide Wirkung, insbesondere gegen Phycomyceten haben.
- 10 Unter den Resten R<sup>1</sup> sind beispielsweise gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxi substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxi, Cyano, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Aryl (Phenyl), Aryloxi (Phenyloxi), Arylthio (Phenylthio), Arylalkyl (Benzyl), Arylalkyloxi (Benzyloxi), Arylalkylthio (Benzylthio) mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxi, Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können, zu verstehen.
- 25 Unter den Resten R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> in der Bedeutung von R<sup>2</sup> ist beispielsweise Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls durch Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxi substituiertes Phenyl zu verstehen. Darüber hinaus kann R<sup>4</sup> Chlor, Brom, Cyan oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl bedeuten oder zusammen mit R<sup>3</sup> eine gegebenenfalls bis zu zwei Doppelbindungen enthaltende C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenkette bedeuten. Unter Alkyl oder Alkyl einer Alkoxigruppe bei den Resten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> ist  
30 je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl und ihre Isomeren zu verstehen.
- 35 Es wurde ferner gefunden, daß man 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel I erhält, indem man substituierte

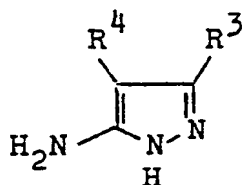
Benzylnyanide der Formel



II,

5

in welcher R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit 5(3)-Aminopyrazolen der Formel



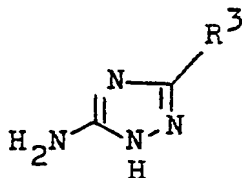
III,

10

oder mit

15

5(3)-Amino-1,2,4-triazolen der Formel



IV,

20

in welcher R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

25

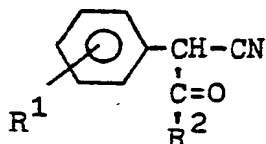
Die Umsetzung kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungs-

35

temperaturen liegen zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.

Die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels oder Verdünnen mit Wasser als kristalline, meist sehr reine Verbindungen isoliert. Bei Verwendung von niederen Alkansäuren als Lösungsmitteln ist es zweckmäßig, gegebenenfalls nach teilweisem Verdampfen der Alkansäure, die Reste der Alkan-  
säure durch Zugabe von wäßrigem Alkali zu neutralisieren, wobei die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine meist in sehr reiner Form auskristallisieren.

Die für die Herstellung der 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine benötigten substituierten Benzylcyanide der Formel



II,

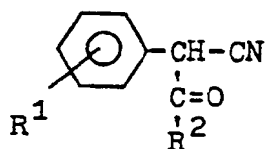
sind teilweise bekannt oder können nach bekannten Methoden aus Benzylcyaniden und Carbonsäureestern mit Alkalialkoholaten oder Alkalihydriden hergestellt werden (J. Amer. Chem. Soc. 73, (1951) S. 3766).

Allgemeine Herstellungsvorschrift für die substituierten Benzylcyanide der Formel II

1,5 Mol Natriumalkoholat wird in 1 l Toluol eingetragen und anschließend 1,0 Mol eines Benzylcyanids und dann 2,0 Mol eines Carbonsäureesters unter Rühren zugetropft, wobei die Temperatur auf 40 bis 50°C ansteigt. Nach 2-stündigem Nachrühren bei 75 bis 80°C wird abgekühlt und mit 2 l Wasser versetzt. Aus der wäßrigen Phase isoliert man nach zweimaligem Waschen mit 0,2 l Toluol durch Ansäuern

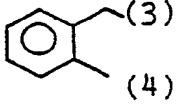


mit halbkonzentrierter (etwa 50 Gew.%) Schwefelsäure auf pH 2 das substituierte Benzylcyanid der Formel II (Ausbeuten: 70 bis 90 %).

- 5 Auf diese Weise können folgende substituierten Benzylcyanide der Formel



II,

hergestellt werden:

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Fp. (°C)
5	2-CH <sub>3</sub>	H	89
	3-CH <sub>3</sub>	H	119
	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	169
	3-CH <sub>3</sub> O	H	102
	3-Cl	H	178
	4-Cl	H	164
	4-Br	H	176
10	3-CF <sub>3</sub>	H	107
	3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	82
	3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	45
	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	90
	4-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	H	116
	4-1C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	84
15		H	205
	3,4-Cl <sub>2</sub>	H	170
20	2-CH <sub>3</sub> , 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	120
	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	228
	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -O	H	188
	4 (ClCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> )	H	Ö1
	2,4-Cl	H	166
	4-CN	H	222
25	R <sup>1</sup>  = β-Naphthyl	H	
	R <sup>1</sup>  = α-Naphthyl	H	
30			
35			

Die folgenden Beispiele betreffen die Herstellung der neuen Wirkstoffe.

### Beispiel 1

5

21,3 g m-Trifluormethyl-2-formyl-benzylcyanid und 9,7 g 3(5)-Amino-5(3)-methylpyrazol wurden in 100 ml Eisessig 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz mit 500 ml Wasser verdünnt und mit 2 n NaOH-Lösung auf pH 5 bis 6 eingestellt, wobei ein öliges Produkt ausfiel, das nach Anreiben kristallisierte. Nach Absaugen der Kristalle, mehrfachen Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum bei 50°C erhielt man 25,0 g 7-Amino-2-methyl-6-(3'-trifluormethylphenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin vom Fp. 176°C (Verbindung 10).

10

15



	C	H	N
ber.:	57,54	3,79	19,17
gef.:	57,6	3,9	18,9

20

### Beispiel 2

10,5 g p-tert.-Butyl-2-formyl-benzylcyanid und 4,8 g 3(5)-Amino-5(3)-methylpyrazol wurden in 40 ml Dimethylformamid 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 150 ml Wasser zugetropft. Nach dem Absaugen der Kristalle, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum bei 50°C erhielt man 11,3 g 7-Amino-2-methyl-6-(4'-tert.butylphenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin vom Fp. 218°C (Verbindung 5).

30

35

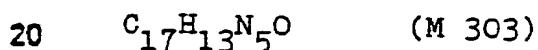




	C	H	N
ber.:	72,83	7,19	19,98
5 gef.:	72,8	7,1	19,9

Beispiel 3

10 11,8 g m-Phenoxi-2-formylbenzylcyanid und 4,3 g 3-Amino-  
triazol wurden in 40 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluß  
erhitzt, nach dem Abkühlen mit 300 ml Wasser versetzt und  
mit 2 n NaOH auf pH 6 eingestellt. Die ausgefallenen  
Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet (14,1 g). Nach  
15 Lösen in 30 ml heißem Dimethylformamid abkühlen, Fällern  
mit 10 ml Methanol, Waschen der abgesaugten Kristalle  
mit weiterem Methanol und Trocknen erhielt man 9,6 g  
7-Amino-6-(3'-phenoxiphenyl)-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin  
vom Fp. 248-250°C (Verbindung 44).

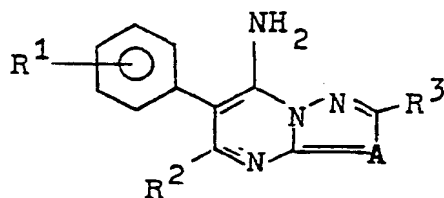


	C	H	N
ber.:	67,32	4,32	23,09
gef.:	67,8	4,2	22,9

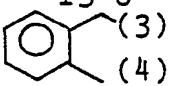
25 Nach den oben beschriebenen Verfahren wurden folgende  
7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine hergestellt.

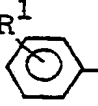
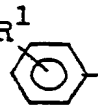
30

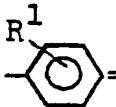
35



5

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	Fp. (°C)
10	1 3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	212
	2 3,4(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	188
	3 2-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	224
	4 3-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	158
	5 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	218
	6 3-CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	124
	7 3-Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	174
15	8 4-Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	168
	9 4-Br	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	171
	10 3-CF <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	176
	11 3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	173
20	12 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	150
	13 4-H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	132
	14 	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	328
	15 4-1C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	162
25	16 3,4-Cl <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	160
	17 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; 2-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	238
	18 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	197
	19 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	160
	20 4-(ClCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	168
	21 2,4-Cl <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	245
	22 3-CF <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CR <sup>4</sup>	184
30	23 3-CF <sub>3</sub>	H	CH=CH-CH=CH		CR <sup>4</sup>	243
	24 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH=CH-CH=CH		CR <sup>4</sup>	248
	25 4-CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	200
	26 3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	H	CR <sup>4</sup>	166

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	Fp. (°C)
5	27 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	CR <sup>4</sup>	210
	28 3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CR <sup>4</sup>	273
	29 3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CR <sup>4</sup>	196
	30 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CR <sup>4</sup>	231
	31 4-CN	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	229
	32 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Br	CR <sup>4</sup>	258
10	34  = β-Naphthyl	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	242
	35  = α-Naphthyl	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	211
15	36 2-CH <sub>3</sub>	H	H	-	N	252
	37 3-CH <sub>3</sub>	H	H	-	N	222
	38 3-CH <sub>3</sub> O	H	H	-	N	246
	39 3-CF <sub>3</sub>	H	H	-	N	280
	41 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	-	N	327
	42 3-Cl	H	H	-	N	282
20	43 4-Br	H	H	-	N	303
	44 3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	-	N	250
	45 4-Cl	H	H	-	N	257
	46 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-	N	268
	47 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; 2-CH <sub>3</sub>	H	H	-	N	288
	48 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-	N	300
25	49 4-H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> -O	H	H	-	N	256
	50 4-1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	-	N	272
	51 3,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	-	N	284
	52 2,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	-	N	283
30	53 4(ClCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> )	H	H	-	N	217
	54 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -O	H	H	-	N	268

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	Fp. (°C)
55	4-CN	H	H	-	N	345
57	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	N	370
58	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	242
59	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	168
60	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	192
61	4(4'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> O)	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	207
62	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CN	CR <sup>4</sup>	300
10	63  =beta-Naphthyl	H	H	-	N	201
	64 4-cycl.C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	200
	65 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	CR <sup>4</sup>	260
	66 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	218
15	67 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	-	N	258
	68 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	185
	69 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	-	N	202
	70 4-nH <sub>13</sub> C <sub>6</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	168
	71 4(CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O)	H	H	-	N	235
20	72 4(CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O)	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	161
	73 4(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH-CH <sub>2</sub> O) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	102
	74 4(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH-CH <sub>2</sub> O) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-	N	199
25	75 4(n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O)	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	98
	76 4(n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O)	H	H	-	N	198
	77 4(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	181
	78 4(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)	H	H	-	N	235
	79 4(1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	211
30	80 4(1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)	H	H	-	N	270

In entsprechender Weise können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	Fp. (°C)
33	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -			
40	3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	
56	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-		

5

Die neuen Wirkstoffe zeigen eine starke fungitoxische Wirksamkeit gegen phytopathogene Pilze, insbesondere aus der Klasse der Phycomyceten. Die neuen Verbindungen sind daher  
 10 beispielsweise geeignet zur Bekämpfung von Phytophthora infestans an Tomaten und Kartoffeln, Phytophthora parasitica an Erdbeeren, Phytophthora cactorum an Äpfeln, Pseudoperonospora cubensis an Gurken, Pseudoperonospora humuli an Hopfen, Peronospora destructor an Zwiebeln, Peronospora sparsa an Rosen, Peronospora tabacina an Tabak, Plasmopara viticola an Reben, Plasmopara halstedii an Sonnenblumen, Sclerospora macrospora an Mais, Bremia lactucae an Salat, Mucor mucedo an Früchten, Rhizopus nigricans an Rüben, Erysiphe graminis an Getreide, Uncinula necator an Reben,  
 15 Podophaera leucotricha an Äpfeln, Sphaerotheca fuliginea an Rosen, Erysiphe cichoriacearum an Gurken. Die fungiziden Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90 %. Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 und 5 kg Wirkstoff je ha.  
 20  
 25

Die neuen Wirkstoffe können auch zusammen mit anderen Wirkstoffen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden oder auch mit Düngemitteln vermischt und  
 30 ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der Mischung mit Fungiziden auch eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist  
 35

größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten. Eine besonders günstige Vergrößerung des Wirkungsspektrums wird mit folgenden Fungiziden erzielt:

- 5 Manganethylenbisdithiocarbamat  
Mangan-Zinkethylenbisdithiocarbamat  
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat)  
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid  
N-Trichlormethyl-phthalimid
- 10 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol  
2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol  
2-Rhodanmethylthiobenzthiazol  
1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol  
2,3-Dichlor-6-methyl-1,4-oxathiin-5-carbonsäureanilid
- 15 2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid  
2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid  
2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid  
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid  
N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäure-
- 20 -amid  
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin  
3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion.

25

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

30

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen kombiniert werden können sind beispielsweise:

35

Dithiocarbamate und deren Derivate, wie  
Ferridimethyldithiocarbamat

- Zinkdimethyldithiocarbamat  
Zinkethylenbisdithiocarbamat  
Tetramethylthiuramdisulfide  
Zink-(N,N-propylen-bis-dithiocarbamat)
- 5 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und  
N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid
- Nitroderivate, wie
- 10 Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat  
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat  
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat
- heterocyclische Strukturen, wie
- 15 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat  
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin  
0,0-Diethyl-phthalimidophosphonothioat  
5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol)
- 20 2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon  
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin  
1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester  
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon  
Pyridin-2-thio-1-oxid
- 25 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz  
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid  
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin  
2-(Furyl-(2))-benzimidazol
- 30 Piperazin-1,4-di-yl-bis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid  
2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol  
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin  
Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol
- 35 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol

1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol  
sowie verschiedene Fungizide, wie  
Dodecylguanidinacetat

5 3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutar-  
imid

Hexachlorbenzol

N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefel-  
säurediamid

10 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid

2-Methyl-benzoesäure-anilid

2-Jod-benzoesäure-anilid

1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan

2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze

15 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze

1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-  
-2-butanon

1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-  
-2-butanol

20  $\alpha$ -(2-Chlorphenyl)- $\alpha$ -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol.

Die neuen Wirkstoffe werden beispielsweise in Form von  
direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch  
hochprozentige wäßrige, ölige oder sonstige Suspensionen  
25 oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten,  
Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten, durch Versprühen,  
Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen  
angewendet. Die Aufwendungsformen richten sich ganz nach  
den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall mög-  
30 lichst die feinste Verteilung der neuen Wirkstoffe gewähr-  
leisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emul-  
sionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfrak-  
35 tionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin



oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanz-  
lichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische  
und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol,  
Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphtha-  
line oder deren Derivate z.B. Methanol, Ethanol, Propanol,  
5 Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol,  
Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw., stark polare  
Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid,  
N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht.

10 Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentra-  
ten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öl-  
dispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur  
Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen  
15 Lösungsmittel gelöst, mittels Haft-, Netz-, Dispergier-  
oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es  
können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-,  
Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungs-  
mittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden,  
20 die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind. Als ober-  
flächenaktive Stoffe kommen in Betracht:

Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure,  
Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsul-  
fonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erd-  
25 alkalisalze der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Laurylether-  
sulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erd-  
alkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadeca-  
nole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkohol-  
glykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem  
30 Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kon-  
densationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalin-  
sulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Poloxyethylen-  
octylphenylether, ethoxyliertes Isooctylphenol-, Octyl-  
35 phenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tri-

butylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole,  
Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate,  
ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxy-  
liertes Polyoxypropylen, Laurylakoholpolyglykoetheracetal,  
5 Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder  
gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem  
festen Trägerstoff hergestellt werden.

10

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homo-  
gengranulaten, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste  
Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind  
z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kreide,  
15 Talkum, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium-  
und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe,  
Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,  
Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie  
Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehle,  
20 Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Für die folgenden Versuche wurden als bekannte Vergleichs-  
wirkstoffe die folgenden Verbindungen verwendet.

25 N-Trichlormethylthio-phthalimid (Verbindung A),  
7-Amino-2-methyl-5-phenyl-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin  
(Verbindung B).

#### Versuch 1

30

Wirksamkeit gegen *Plasmopara viticola*

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden  
mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % (Gew.%) Wirkstoff und  
20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, be-  
35 sprüht. Um die Wirkungskdauer der Wirkstoffe beurteilen zu

können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritz-  
belages 10 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wur-  
den die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von  
Plasmopara viticola (Rebenperonospora) infiziert. Danach  
5 wurden die Reben zunächst für 16 Stunden in einer wasser-  
dampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für  
8 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20  
und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflan-  
zen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs aber-  
10 mals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt.  
Dann erfolgte die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzaus-  
bruches auf den Blattunterseiten. Beispielsweise zeigten  
die Wirkstoffe 1, 5, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19,  
20, 27, 37, 41, 42, 44 bei Anwendung einer 0,025 %igen  
15 Wirkstoffbrühe eine bessere fungizide Wirkung (beispiels-  
weise 100 %ige Wirkung) als die bekannten Vergleichsmit-  
tel A und B (beispielsweise 60 %ige Wirkung).

Beispiele für Zubereitungen sind:

20

I. Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung 1 mit  
10 Gew.-Teilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält  
eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster  
Tropfen geeignet ist.

25

II. 20 Gew.-Teile der Verbindung 5 werden in einer Mi-  
schung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen Xylol,  
10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis  
10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-mono-ethanol-  
amin, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzol-  
30 sulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduk-  
tes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht.  
Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in  
Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

35

- III. 20 Gew.-Teile der Verbindung 10 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung 11 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- V. 80 Gew.-Teile der Verbindung 37 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.
- VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung 41 werden mit 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- VII. 30 Gew.-Teile der Verbindung 42 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

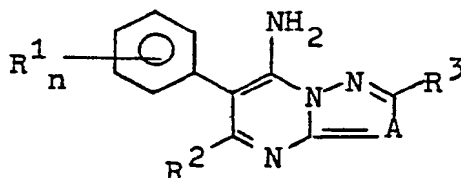
VIII. 40 Gew.-Teile der Verbindung 44 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

IX. 20 Teile der Verbindung 1 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölig Dispersion.

Patentansprüche

1. 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel

5



10

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annellierte Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

15

 $n$  1 oder 2

20

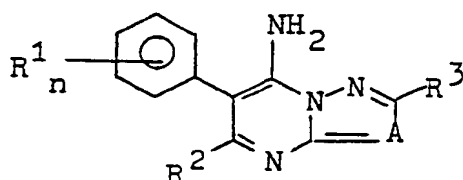
$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,  
 $A$  ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

25

2. Fungizid enthaltend ein 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin der Formel

30



35

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

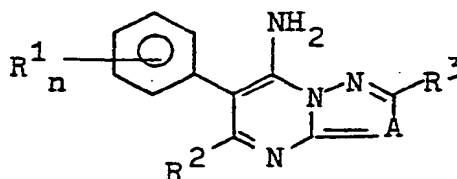
$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

3. Fungizid, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und ein 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin der Formel



I

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil

durch Alkyl, Alkoxi, Halogen oder Cyano substituiert sind,

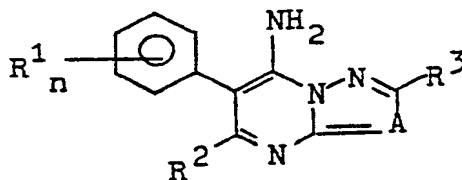
$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

5 A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

10  $R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung eines Fungizids, dadurch gekennzeichnet, daß man einen festen oder flüssigen Trägerstoff vermischt mit einem 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidin der Formel



I

worin

25  $R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxi substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxi, Halogen oder Cyano substituiert sind,

$n$  1 oder 2

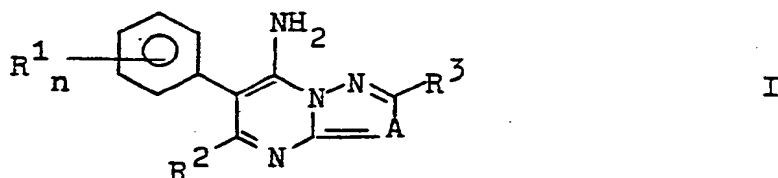
$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

35 A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei



$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

5. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Gegenstände behandelt mit einem 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin der Formel



worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

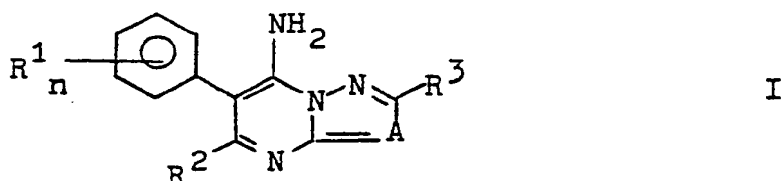
$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

6. Verfahren zur Herstellung eines 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidins der Formel



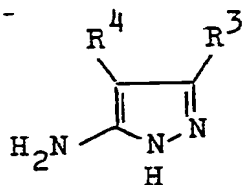
worin

- 10  $R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydro-
- 15 naphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,
- $n$  1 oder 2
- 20  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,
- A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei
- $R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu
- 25 2 Doppelbindungen bedeutet,
- dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes Benzylcyanid der Formel



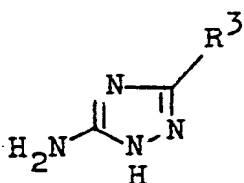
in der  $R^1$  und  $R^2$  die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit einem 5(3)-Aminopyrazol der Formel

35



III,

oder mit einem 5(3)-Amino-1,2,4-triazol der Formel



IV,

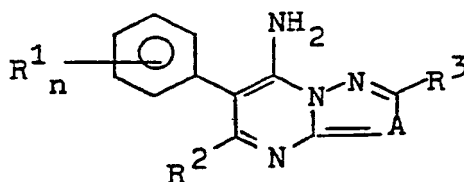
in welcher  $R^3$  und  $R^4$  die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

7. 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^2$  Wasserstoff oder Methyl,  $R^3$  Wasserstoff oder Methyl und  $R^4$  Wasserstoff bedeutet.

8. Fungizid, enthaltend ein 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin, definiert wie in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^2$  Wasserstoff oder Methyl,  $R^3$  Wasserstoff oder Methyl und  $R^4$  Wasserstoff bedeutet.

Patentansprüche (für Österreich)

1. Fungizid enthaltend ein 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin der Formel



worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

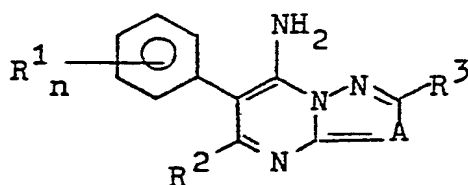
$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

$A$  ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

2. Fungizid, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und ein 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin der Formel



I

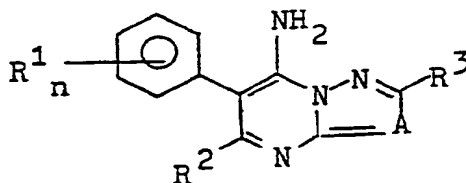
worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

 $n$  1 oder 2 $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl, $A$  ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

3. Verfahren zur Herstellung eines Fungizids, dadurch gekennzeichnet, daß man einen festen oder flüssigen Trägerstoff vermischt mit einem 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidin der Formel



I

worin

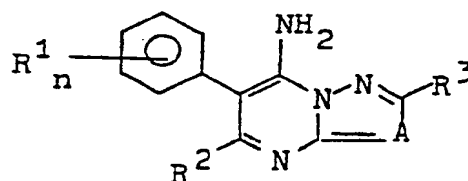
$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl, A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

4. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Gegenstände behandelt mit einem 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin der Formel



I

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphtha-

lin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxi, Halogen oder Cyano substituiert sind,

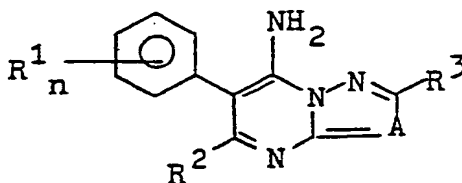
$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

5. Verfahren zur Herstellung eines 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidins der Formel



I

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxi substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxi, Halogen oder Cyano substituiert sind,

$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen,

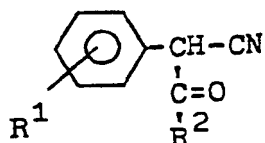
0071792

BASF Aktiengesellschaft

- 31 -

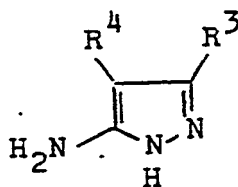
O.Z. 0050/35139

Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes Benzylcyanid der Formel



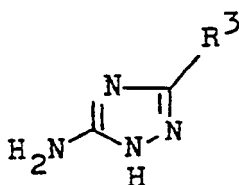
II,

in der  $R^1$  und  $R^2$  die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit einem 5(3)-Aminopyrazol der Formel



III,

oder mit einem 5(3)-Amino-1,2,4-triazol der Formel



IV,

in welcher  $R^3$  und  $R^4$  die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

6. Fungizid, enthaltend ein 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin, definiert wie in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^2$  Wasserstoff oder Methyl,  $R^3$  Wasserstoff oder Methyl und  $R^4$  Wasserstoff bedeutet.




 12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 21 Anmeldenummer: 82106335.1

 22 Anmeldetag: 15.07.82

 51 Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 07 D 487/04**

**A 01 N 43/90**

//(C07D487/04, 239/00, 231/00),  
 (C07D487/04, 249/00, 239/00)


 30 Priorität: 01.08.81 DE 3130633

 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.02.83 Patentblatt 83/7


 88 Veröffentlichungstag des später  
veröffentlichten Recherchenberichts: 06.04.83

 84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE


 71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 72 Erfinder: Eicken, Karl, Dr.  
Waldstrasse 63  
D-6706 Wachenheim(DE)


 72 Erfinder: Scheib, Klaus, Dr.  
Duerkheimer Strasse 7  
D-6701 Schauernheim(DE)

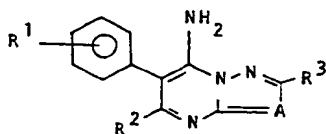
 72 Erfinder: Theobald, Hans, Dr.  
Parkstrasse 2  
D-6703 Limburgerhof(DE)

 72 Erfinder: Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.  
Berliner Platz 7  
D-6703 Limburgerhof(DE)

 72 Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.  
Sachsenstrasse 3  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 54 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine und diese enthaltende Fungizide.

 57 7-Amino-azolo[1,5-a] pyrimidine der Formel



Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbin-  
dungen bedeutet und diese enthaltende Fungizide.

worin

- R<sup>1</sup>** gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annel-  
liertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, wel-  
che gegebenenfalls substituiert sind,  
**R<sup>2</sup>** und **R<sup>3</sup>** Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,  
**n** 1 oder 2,  
**A** ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet,  
wobei  
**R<sup>4</sup>** die Bedeutung von **R<sup>2</sup>** hat und zusätzlich Halogen,  
Cyano oder Alkoxycarbonyl und zusammen mit **R<sup>3</sup>** eine



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0071792  
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 6335

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 63, Nr. 2, 19. Juli 1965, Spalte 1804f, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 65 2679 (SHIONOGI & CO., LTD.) * Zusammenfassung * -----	1	C 07 D 487/04 A 01 N 43/90 // (C 07 D 487/04 C 07 D 239/00 C 07 D 231/00 ) (C 07 D 487/04 C 07 D 249/00 C 07 D 239/00 )
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 07 D 487/00 A 01 N 43/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-01-1983	Prüfer ALFARO I.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503, 03/82